Beiträge zur Kenntniss

des

electrochemischen Verhaltens der Lösungen von Eisen, Nickel und Kobalt.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

vorgelegt von

Gustav Schildhaus

aus Galatz.

MÜNCHEN.

Buchdruckerei von Julius Fuller Hundskugel 3.

1891.

Beiträge zur Kenntniss

des

electrochemischen Verhaltens der Lösungen von Eisen, Nickel und Kobalt.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

vorgelegt von

Gustav Schildhaus

aus Galatz.

MÜNCHEN.

Buchdruckerei von Julius Fuller Hundskugel 3.

1891.

Ich gestatte mir an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. v. Miller, in dessen Laboratorium vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, und dem geschätzten Assistenten, Herrn Dr. N.v. Klobukow, den wärmsten Dank für ihre liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0075

In Erweiterung der im elektrochemischen Laboratorium des Herrn Prof. W. von MILLER an der k. technischen Hochschule zu München seit Jahren gepflogenen Untersuchungen[1]), wurde mir die Aufgabe zu Theil, die Lösungen von Eisen, Nickel und Kobalt hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens einer eingehenderen Prüfung zu unterwerfen.

Dabei handelte es sich darum, ausser theoretisch interessanten Daten in erster Linie auch ein praktisch unmittelbar verwerthbares Material zu gewinnen. Dem entsprechend erstreckte sich die Untersuchung zunächst auf solche Lösungen der genannten Metalle, welche entweder für die Zwecke der quantitativen Analyse mittelst Elektrolyse oder der Galvanostegie von Interesse erscheinen und wurden sonstige Lösungen nur ergänzend in das Bereich der Prüfung gezogen.

Als Ausgangspunkt bei der Bestimmung des elektrochemischen Verhaltens genannter Lösungen diente eine thunlichst genaue Ermittelung der „Minimalstromdichten" in bewegten und nichtbewegten Elektrolyten mit Berücksichtigung der entsprechen-

---

[1]) Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen demnächst im Zusammenhang der Oeffentlichkeit übergeben werden.

den Spannungsverhältnisse (bezw. „Gesammtwiderstände") in den betreffenden Elektrolyten[1]).

Unter Minimalstromdichte ist eine solche Dichte des Stromes zu verstehen, bei welcher die sichtbare elektrolytische Abscheidung der betreffenden Metallniederschläge auf bestimmten Elektroden eben noch zu Stande kommt, und bei welcher also die sekundären Prozesse nicht mehr im Stande sind, die Metallabscheidung gänzlich verhindern zu können. Im Nachstehenden soll die pro 100 cm^2 Elektrodenfläche berechnete Minimalstromdichte stets mit M. D(100). bezeichnet werden.

Der bislang bei elektrochemischen Untersuchungen unbeachtet gebliebenen Bestimmung von Minimalstromdichten kommt, nach den Untersuchungen von v. KLOBUKOW eine weitgehende Bedeutung zu, indem sie uns eine Reihe von Anhaltspunkten zur Beurtheilung des Ganges der Elektrolyse, des Einflusses der sekundären Reactionen und Polarisationserscheinungen etc. liefert und somit als orientirendes Hilfsmittel dient[2]). Als solches dürfte es — zumal in Anbetracht seiner leichten, wenn auch mitunter zeitraubenden praktischen Ausführung — jeder genauen elektrochemischen Untersuchung vorangehen, und werde ich im Nachfolgenden zeigen, in welcher Weise man davon passend Gebrauch machen kann.

Ausser den elektrischen Verhältnissen kann nach

---

[1]) Die Beeinflussung der Minimalstromdichten durch Aenderung der Temperaturverhältnisse bildet den Gegenstand einer weiteren Untersuchung.

[2]) Näheres hierüber wird in den erwähnten demnächst zu veröffentlichenden Publikationen des elektrochemischen Laboratoriums zu finden sein.

dem Obigen beim Studium der Minimalstromdichten die wechselseitige Wirkung der Faktoren: Concentration der Lösungen, Menge der fremden Zusätze und Bewegung des Elektrolyten in Betracht kommen. Unter diesen sind die ersten zwei in den meisten Fällen als gegeben zu betrachten, während der letztere in vielen Fällen bei Elektrolysen mit besonderem Vortheil in Anwendung zu treten hat, und dessen bislang fast gänzlich vernachlässigtes Studium von ganz besonderem Interesse erscheint.

Anschliessend an diese Untersuchungen oblag ich ferner der Ausarbeitung einheitlicher und genauer Vorschriften zur Ausführung einiger der wichtigsten Methoden zur Bestimmung von Eisen, Nickel und Kobalt auf dem Wege der quantitativen Elektrolyse.

Hier handelte es sich darum, an der Hand der im ersten Theil dieser Arbeit niedergelegten Erfahrungen zunächst die zur Durchführung der betreffenden Methoden geeignetesten elektrischen Verhältnisse zu ermitteln. Unter diesen kommt zunächst die „Normalstromdichte“ in Betracht, d. h. eine solche maximale Stromdichte, bei welcher die erhaltenen Metallniederschläge noch in jeder Hinsicht für die Zwecke der quantitativen Analyse mittelst Elektrolyse brauchbar erscheinen. Im Nachstehenden soll die pro 100 cm^2 Elektrodenfläche berechnete Normalstromdichte mit N. D (100). bezeichnet werden. Ueber den praktischen Werth einer genauen Ermittelung dieser Grösse ist wohl nicht viel zu sagen; denn es liegt auf der Hand, dass man bei allen elektrolytischen Analysen dahin streben muss, mit möglichst grosser Zeitersparniss zu arbeiten. Es gilt ja hier nicht nur zu zeigen, dass die oder jene

Metallfällung möglich sei, sondern es müssen die zu solch einer Fällung erforderlichen günstigsten Bedingungen möglichst genau ermittelt werden. Auch hier wurde der Einfluss der Bewegung des Elektrolyten sowohl hinsichtlich der elektrischen Verhältnisse (Elektrodenspannung, Gesammtwiderstand) als auch hinsichtlich der Dauer der Ausfällung jedesmal einer genauen Prüfung unterzogen.

Das Aufsuchen der übrigen normalen Versuchsbedingungen bezweckte in erster Linie möglichst einheitliche und leicht ausführbare Vorschriften ausfindig zu machen, so namentlich in Bezug auf die Mengen der erforderlichen Zusätze, auf die zulässige Menge der auszufällenden Metalle, schädliche Beimengungen etc.

Von Nachstehendem enthält der erste Theil die über Minimalstromdichten und sonstige elektrische Verhältnisse gewonnenen Resultate, der zweite Theil eine Zusammenstellung der Ergebnisse betreffend die Ausführung der erwähnten Methoden zur quantitativen Elektrolyse auf Grund der von mir gewonnenen Erfahrungen.

I. Theil.

Bestimmung von Minimalstromdichten und sonstigen elektrischen Grössen für Lösungen von Eisen, Nickel und Kobalt.

A. Lösungen, wie solche für Zwecke der quantitativen Analyse mittelst Elektrolyse in Betracht kommen.

Anstellung der Versuche.

Bei allen diesen Versuchen bediente ich mich eines und desselben Apparates, bestehend aus einem Becherglas (zur Aufnahme des Elektrolyten), einem Rührwerk und zwei in denselben eingesenkten Platinblechen. Eine jede Elektrode war 10 cm lang und 1,7 cm breit; die vom Elektrolyten benetzte Oberfläche jeder Elektrode betrug 8,64 cm^2, der Elektrodenabstand 5 cm und die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührwerkes 120 Touren pro Minute.

Das Volumen der Lösung betrug jedesmal 200 cm^3; sämmtliche Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur (17—22° C.) angestellt.

Bei allen Versuchen betrug die sich in Lösung befindliche Menge der Metalle genau 0,3 g., eine Menge, die bei den quantitativen Metallabscheidungen am Meisten in Betracht kommen dürfte.

Dem Zwecke dieser Untersuchungen entsprechend, konnten nur Platinelektroden in Betracht kommen, da nur solche bei quantitativen elektrolytischen Fällungen

verwendet werden (vergl. dagegen die im I. Theil unter B. angeführten Bestimmungen der elektrischen Grössen!).

Die Anstellung der Versuche selbst geschah in der Weise, dass jedesmal das Resultat der Stromwirkung nach dem Verlauf von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde beobachtet wurde. Die Stromstärken wurden dabei innerhalb gewisser Grenzen allmählich gesteigert (das umgekehrte Verfahren erscheint weniger empfehlenswerth), bis, nach dem Verlauf der genannten Zeitdauer, die Bildung eines wenn auch noch so geringen Niederschlages mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Letzteres konnte nun freilich, aus leicht begreiflichen Gründen, nicht immer mit dem blossen Auge geschehen, zumal bei Niederschlägen, deren Farbe sich von der des Platins in dünnen Schichten nicht unterscheiden lässt. In allen solchen Fällen wurde die betreffende Elektrode auf die Anwesenheit des Niederschlages chemisch, durch Auflösung desselben in einer geeigneten Säure und Zusammenbringen der Lösung mit den empfindlichsten Reagentien, untersucht.

Infolge der bekannten „Randwirkungen" tritt mitunter die erste Niederschlagsbildung nur an den Rändern bezw. Ecken der Elektroden ein, zumal wenn der Elektrodenabstand nicht gross ist. Beim gewählten Elektrodenabstand tritt die Erscheinung zwar mitunter auch ein, jedoch nur unbedeutend und muss in solchen Fällen als Minimalstromdichte diejenige angenommen werden, bei welcher die ganze Elektrodenfläche sich gleichmässig zu überziehen beginnt.

Die Messung der Stromstärke wurde mittelst eines sehr empfindlichen (der Werth eines jeden Theilstriches entsprach 0,001 bezw. 0,002 etc. Ampère) Ampèremeters (EDELMANN's „Electrotechnisches Galvanometer")

ausgeführt, welches im hiesigen Laboratorium sorgfältigst geaicht wurde.

Zur Messung der Potentialdifferenz an den Elektroden diente das bekannte „Torsionsgalvanometer" von SIEMENS und HALSKE.

In den nachstehenden Tabellen finden sich die Einzelresultate der für jedes Metall ausgeführten Bestimmungen nnd bedeutet daselbst:

M. D(100)., die Minimalstromdichte berechnet pro 100 cm^2 der Oberfläche der negativen Elektrode in Ampère.

J, die der Minimalstromdichte entsprechende Stromstärke in Ampère.

Ee, die dieser letzteren entsprechende Potentialdifferenz an den Elektroden des Apparates in Volt.

We, der „Gesammtwiderstand" der Elektrolyse, wie ein solcher sich durch Division von Ee durch J berechnet, in Ohm; es ist demnach der Gesammtwiderstand einer Elektrolyse als Summe des spec. Widerstandes, des Übergangswiderstandes und des Polarisationswiderstandes zu betrachten.

Eisenlösungen.

Tabelle I.

Elektrische Verhältnisse in **nicht bewegten** Elektrolyten.

Elektrolyt.		M. D (100).	Ee.	J.	We.
Eisensalz.	Zusatz.				
1) Schwefelsaures Eisenoxydul	—	0,0012	1,200	0,001	1200,000
2) Ferroammonium-sulfat[1])	—	?	—	—	—
3) Ferriammonium-sulfat	—	0,0454	4,000	0,034	117,647
4) Salpetersaures Eisenoxyd[2])	—	0,0320	2,400	0,024	100,000
5) Schwefelsaures Eisenoxydul	10 g oxalsaures Ammonium	0,0159	2,225	0,012	185,416
6) Schwefelsaures Eisenoxydul	8 g oxalsaures Ammonium, 2 g oxals. Kalium	0,0196	2,050	0,008	256,250
7) Schwefelsaures Eisenoxydul	5 g oxalsaures Ammonium. 5 g oxals. Kalium	0,0079	1,800	0,006	300,000
8) Ferriammonium-sulfat	5 g oxalsaures Ammonium	0,0079	1,500	0,006	250,000
9) Schwefelsaures Eisenoxydul	3 g citronensaures Ammonium	0,0133	2,425	0,010	242,500
10) Schwefelsaures Eisenoxydul	5 g citronensaures Ammonium	0,0159	2,525	0,012	210,416
11) Schwefelsaures Eisenoxydul	10 g citronensaur. Ammonium	0,0214	2,650	0,016	165,625
12) Schwefelsaures Eisenoxydul	5 g citronensaures Ammonium; 0,5 g freie Citronensäure	0,0159	2,600	0,012	216,666
13) Schwefelsaures Eisenoxydul	5 g citronensaures Ammonium; 1 g freie Citronensäure	0,0293	2,800	0,022	127,272

[1]) Wegen der Unbeständigkeit der Lösung an der Luft konnte die Minimalstromdichte nicht bestimmt werden.

[2]) Hier schied sich an der negativen Elektrode nicht metallisches Eisen, sondern Eisenoxyd ab.

Die Zahlen zeigen, dass die M. D (100). der angeführten Körper zwischen den weiten Grenzen von 0,0012—0,0454 liegen.

Durch Zusatz von citronensaurem Ammonium wird die M. D (100). des „Eisenoxydulsulfats" beträchtlich gesteigert; so beträgt sie bei 3 g Zusatz schon ca. das zehnfache und nimmt bei weiterem Zusatz immer zu, wie aus 1, 9, 10, 11 und 13 zu ersehen. Dagegen nimmt der „Gesammtwiderstand" der Elektrolyse mit Zusatz von citronensaurem Ammonium bedeutend ab. Die Gegenwart freier Citronensäure bewirkt eine Erhöhung der M. D(100)., dafür aber eine Erniedrigung des „Gesammtwiderstandes" der Flüssigkeit.

Die M. D (100). des „Eisenoxydulsulfats" wird auch durch Zusatz von oxalsauren Alkalisalzen beträchtlich — nahezu in demselben Maasse wie durch citronensaures Ammonium — gesteigert. Jedoch verhalten sich das Kalium und Ammoniumoxalat verschieden, wie aus 5, 6 und 7 zu ersehen. Das Kaliumoxalat bewirkt nämlich ein Herabsinken der M. D (100). und entsprechend eine Erhöhung des „Gesammtwiderstandes" der Flüssigkeit.

Interessant sind die Veränderungen der M. D (100). der „Eisenoxydsalze" durch Zusätze; in dieser Hinsicht verhält sich das untersuchte Salz (vergl. 3 und 8) gerade umgekehrt wie das Eisenoxydulsulfat. Während nämlich die M. D (100). für das reine Ferriammoniumsulfat 0,0454 betrug, war sie bei einem Zusatz von 5 g oxalsaurem Ammonium auf 0,0079 gesunken, entsprechend einer Erhöhung des „Gesammtwiderstandes" von 117,647 auf 250,000.

Tabelle II.

Elektrische Verhältnisse in **bewegten** Elektrolyten.

Elektrolyt.		M. D (100).	Ee.	J.	We.
Eisensalz.	Zusatz.				
1) Schwefelsaures Eisenoxydul	—	0,3159	3,150	0,012	262,500
2) Ferroammoniumsulfat[1])	—	?	—	—	—
3) Ferriammoniumsulfat[2])	—	> 0,0910	4,800	0,068	70,588
4) Salpetersaures Eisenoxyd[3])	—	> 0,0668	2,600	0,050	52,000
5) Schwefelsaures Eisenoxydul	10 g oxalsaures Ammonium	0,0451	2,475	0,032	77,343
6) Schwefelsaures Eisenoxydul	8 g oxalsaures Ammonium; 2 g oxalsaures Kalium	0,0534	2,550	0,040	63,750
7) Schwefelsaures Eisenoxydul	5 g oxalsaures Ammonium; 5 g oxalsaures Kalium	0,0375	1,000	0,028	35,714
8) Ferriammoniumsulfat[4])	5 g oxalsaures Ammonium	> 0,0588	2,300	0,0440	52,272
9) Schwefelsaures Eisenoxydul	3 g citronensaures Ammonium	0,0319	2,770	0,0240	115,416
10) Schwefelsaures Eisenoxydul	5 g citronensaures Ammonium	0,0375	2,675	0,0280	95,535
11) Schwefelsaures Eisenoxydul	10g citronensaures Ammonium	0.0642	2,900	0,0480	60,416
12) Schwefelsaures Eisenoxydul	5 g citronensaures Ammonium; 0,5 g freie Citronensäure	0,0401	2,640	0,0300	88,000
13) Schwefelsaures Eisenoxydul	5 g citronensaures Ammonium; 0,5 g freie Citronensäure	0,0534	2,900	0,0400	72,500

[1]) Wegen der Unbeständigkeit der Lösung an der Luft konnte die Minimalstromdichte nicht bestimmt werden.

[2]) Bei der Stromdichte 0,0910 wurde noch kein Eisen ausgeschieden.

[3]) Es schied sich bei der Stromdichte 0,0668 kein Eisen aus.

[4]) Bei der Stromdichte 0,0588 ist kein Eisen ausgefallen.

Die M. D(100). liegen zwischen den Grenzen: 0,015—0,0910 und darüber.

Die M. D(100). des Eisenoxydulsulfates wird zwar durch Zusatz von citronensaurem Ammonium bedeutend gesteigert; jedoch nicht in dem Maasse wie bei den nicht bewegten Elektrolyten. So beträgt sie z. B. bei Zusatz von 3 g des genannten Salzes ca. das 2 fache der dem reinen Eisenoxydulsulfat zukommenden M. D(100). und steigt bei weiterem Zusatze allmählich an. Dagegen nimmt der „Gesammtwiderstand" des Elektrolyten mit Zusatz von citronensaurem Ammonium bedeutend ab. (Vergl. 1, 9, 10 und 11). — Die Gegenwart freier Citronensäure bewirkt eine nennenswerthe Erhöhung der M. D(100)., bezw. eine Erniedrigung des „Gesammtwiderstandes" der Flüssigkeit.

Die Minimalstromdichte des schwefelsauren Eisenoxyduls wird durch Zusatz von oxalsauren Alkalien, ähnlich wie durch citronensaure Salze, verändert. Auch hier treten die Unterschiede in der Wirkung von Kalium- und Ammoniumoxalat zum Vorschein, jedoch mit dem Unterschiede, dass sowohl die M. D(100). als auch der „Gesammtwiderstand" durch Kaliumoxalat herabgedrückt werden, wie das aus 5, 6 und 7 hervorgeht.

Im Allgemeinen bemerken wir, dass die Bewegung eine sehr beträchtliche Erhöhung der M. D(100). bei allen untersuchten Flüssigkeiten mit sich bringt, besonders stark ist jedoch dieser Einfluss der Bewegung bei: Ferriammoniumsulfat (vergl. 8 in beiden Tabellen), Ferrosulfat (vergl. 1), sowie bei den unter 6 und 7 in beiden Tabellen angegebenen Lösungen etc.

Das Sinken des „Gesammtwiderstandes" bezw. der Ee bei den bewegten Elektrolyten deutet auf eine Abnahme der Polarisationswirkungen.

So, beispielsweise, sehen wir bei dem correspondirenden Versuche 12, dass, obwohl die Stromstärke in der bewegten Flüssigkeit fast das 3fache von derjenigen in der nicht bewegten ausmacht, die Ee in beiden Fällen nicht wesentlich von einander unterschieden sind.

Nickellösungen.

Tabelle III.

Elektrische Verhältnisse in nicht bewegten Elektrolyten.

Elektrolyt.		M. D (100).	Ee.	J.	We.
Nickelsalz.	Zusatz.				
1) Nickelsulfat enthaltend 0,3 g Nickel	—	0,0012	1,800	0,0010	1800,000
2) Nickelsulfat enth. 0,3 g Nickel	—	0,0012	1,750	0,0010	1750,000
3) Nickelsulfat enth. 0.3 g Nickel	5 g oxalsaures Ammonium	0,0214	2,500	0,0160	156,250
4) Nickelsulfat enth. 0,3 g Nickel	10 oxalsaures Ammonium	0,0293	2,350	0,0220	106,816
5) Nickelsulfat enth. 0.3 g Nickel	3 g citronensaures Ammonium, 5 g Ammoniumsulfat	0,0072	2,410	0,0055	438,181
6) Nickelsulfat enth. 0.3 g Nickel	5 g citronensaures Ammonium, 5 g Ammoniumsulfat	0,0159	2,500	0,0120	208,333
7) Nickelsulfat enth. 0,3 g Nickel	10 g citronensaures Ammonium, 5 g Ammoniumsulfat	0,0214	2,610	0,0160	163,125
8) Nickelsulfat enth. 0,3 g Nickel	40 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0,96; 5 g Ammoniumsulfat	0,0072	1,8750	0,0055	340,909
9) Nickelsulfat enth. 0,15 g Nickel	0,15 g Eisen als schwefelsaures Eisenoxydul; 10 g oxalsaures Ammonium	0,0106	1,6750	0,0080	209,375

Wie man sieht, liegen die M. D(100). zwischen den Grenzen: 0,0012—0,0293.

Durch Zusatz von citronensaurem Ammonium und Ammoniumsulfat wird die M. D(100). des „Nickelsulfats" bedeutend gesteigert. Bei 3 g citronensaurem Ammonium beträgt sie das 6fache und nimmt bei weiterem Zusatze des erwähnten Salzes rasch zu, wie aus 5, 6 und 7 hervorgeht. Bei 10 g Zusatz beträgt sie schon etwa das 17fache. Der „Gesammtwiderstand" der Elektrolyten aber nimmt mit Zusatz von citronensaurem Ammonium stark ab.

Der Zusatz von oxalsaurem Ammonium bewirkt ebenfalls ein beträchtliches Ansteigen der M. D(100); und zwar bringt schon ein Zusatz von 5 g dieselbe Erhöhung der M. D(100). wie 10 g citronensaures Ammonium und 5 g Ammoniumsulfat hervor. (Vergl. 3 und 7.)

Dagegen wird der „Gesammtwiderstand" mit der Zunahme der Menge des oxalsauren Ammoniums heruntergedrückt.

Wichtig ist auch die Veränderung, welche die M. D(100). des Nickelsulfats durch Zusatz von 40 ccm Ammoniak und 5 g Ammoniumsulfat erleidet, — er bewirkt nämlich dieselbe Zunahme der M. D(100). wie 3 g citronensaures Ammonium und 5 g Ammoniumsulfat. (Vergl. 5 und 8.)

Aus den Zahlen der Tabelle geht also hervor, dass die verschiedenen Zusätze im Allgemeinen eine Erhöhung der M. D(100). des reinen „Nickelsulfats" bewirken, und dass diese mit der Menge des Zusatzes immer zunimmt, während der „Gesammtwiderstand" dementsprechend heruntergedrückt wird.

Tabelle IV.

Elektrische Verhältnisse in **bewegten** Elektrolyten.

Elektrolyt.		M. D.	Ec.	J.	We.
Nickelsatz.	Zusatz.	(100).			
1) Nickelsulfat enthaltend 0,3 g Nickel		0,0079	2,500	0.006	416,666
2) Nickelsulfat enth. 0,3 g Nickel		0,0012	1,500	0,001	1500,000
3) Nickelsulfat enth. 0,3 g Nickel	5 g oxalsaures Ammonium	0,0267	2,620	0,020	131,000
4) Nickelsulfat enth. 0,3 g Nickel	10 g oxalsaures Ammonium	0,0588	2,825	0,044	64,204
5) Nickelsulfat enth. 0,3 g Nickel	3 g citronensaures Ammonium. 5 g Ammoniumsulfat	0,0159	2,510	0,012	209,166
6) Nickelsulfat enth. 0,3 g Nickel	5 g citronensaures Ammonium, 5 g Ammoniumsulfat	0,0240	2,615	0,018	145,277
7) Nickelsulfat enth. 0,3 g Nickel	10g citronensaures Ammonium, 5 g Ammoniumsulfat	0,0267	2,635	0,020	131,750
8) Nickelsulfat enth. 0,3 g Nickel	40 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0,96, 5 g Ammoniumsulfat	0,0106	1,970	0,008	246,250
9) Nickelsulfat enth. 0,15 g Nickel	0,15 g Eisen als schwefelsaures Eisenoxydul; 10 g oxalsaures Ammonium	0,0401	2,550	0,030	85,000

Die M. D(100). liegen zwischen den Grenzen: 0,0012—0,0588.

Auch hier bewirkt der Zusatz von citronensaurem Ammonium und Ammoniumsulfat ein Ansteigen der M. D(100)., die bei weiterem Zusatze zunimmt, — die

Zunahme ist aber bei bewegten Elektrolyten eine viel geringere. Während sie bei unbewegten schon bei 3 g citronensaurem Ammonium und 5 g Ammoniumsulfat das 6 fache der M. D(100). des reinen schwefelsauren Eisenoxyduls ausmachte, steigt sie bei bewegten Elektrolyten bei gleichem Zusatz, blos um das 2 fache. Bei 10 g citronensaurem Ammonium und 5 g Ammoniumsulfat betrug die M. D(100). bei nicht bewegten Elektrolyten das 17 fache der M. D(100). des reinen Nickelsulfats; hier dagegen macht sie etwa blos das dreifache aus (vergl. 1, 5, 6 und 7 in beiden Tabellen). Auch der Gesammtwiderstand wächst mit zunehmendem Gehalt an Zusatz, jedoch nicht so stark wie bei nichtbewegten Elektrolyten.

Interessant ist es, dass der Zusatz von 5 g oxalsaurem Ammonium, gerade wie beim nichtbewegten Elektrolyten, dieselbe Erhöhung der M. D(100). erzeugt als der von 10 g citronensaurem Ammonium, was aus 1 und 3 ersichtlich. Bei weiterem Zusatz von 5 g steigt die M. D(100). etwa wieder so viel wie zuvor. (Vergl. 1 und 10). Der „Gesammtwiderstand“ wird durch den Zusatz ebenfalls erheblich heruntergedrückt.

Kobaltlösungen.

Tabelle V.

Elektrische Verhältnisse in **nicht bewegten** Elektrolyten.

Elektrolyt.		M. D (100).	Ee.	J.	We.
Kobaltsalz.	Zusatz.				
1) Kobaltsulfat enthaltend 0,3 g Kobalt	—	0,00260	2,020	0,0020	1010,000
2) Kobaltsulfat enth. 0,3 g Kobalt	—	0,00057	1,475	0,0005	2950,000
3) Kobaltsulfat enth. 0.3 g Kobalt	5 g oxalsaures Ammonium	0,0059	2,215	0,0045	492,222
4) Kobaltsulfat enth. 0,3 g Kobalt	10 g oxalsaures Ammonium	0,0159	1,700	0,0120	141,666
5) Kobaltsulfat enth. 0.3 g Kobalt	3 g citronensaures Ammonium, 5 g Ammoniumsulfat	0,0079	2,135	0,0060	355,383
6) Kobaltsulfat enth. 0.3 g Kobalt	5 g citronensaures Ammonium, 5 g Ammoniumsulfat	0,0106	2,270	0,0080	283,750
7) Kobaltsulfat enth. 0,3 g Kobalt	10 g citronensaures Ammonium, 5 g Ammoniumsulfat	0,0154	2,400	0,0120	200,000
8) Kobaltsulfat enth. 0,3 g Kobalt	40 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0,96; 5 g Ammoniumsulfat	0,0079	1,880	0,0060	313,333
9) Kobaltsulfat enth. 0,15 g Kobalt	0,15 g Eisen als schwefelsaures Eisenoxydul; 10 g Ammoniumoxalat	0,0106	2,185	0,0080	273,125

Aus der Tabelle ergibt sich, dass die M. D(100). zwischen den Grenzen 0,00057—0,0159 liegt.

Der Zusatz von citronensaurem und schwefelsaurem Ammonium ruft, analog wie beim Nickel, eine Erhöhung der M. D(100). des reinen „Kobaltsulfats" hervor, die mit wachsender Menge des Zusatzes zunimmt. Dem entsprechend bewirkt er eine Abnahme des „Gesammtwiderstandes" in gleichem Schritt mit Zunahme des Gehaltes an Zusatz. So wird die M. D(100). des „Kobaltsulfates" durch 3 g citronensaures und 5 g schwefelsaures Ammonium um etwa das 3fache erhöht, durch 10 g citronensaures und 5 gr, schwefelsaures Ammonium um das 6fache (vergl. 1, 5 6 und 7).

Durch den Zusatz von oxalsaurem Ammonium zum Kobaltsulfat steigt die M. D(100). desselben, der „Gesammtwiderstand" dagegen verringert sich. 10 g oxalsaures Ammonium erzeugen ungefähr dieselbe Erhöhung der M. D(100). wie der Zusatz von 10 g citronensaurem und 5 g schwefelsaurem Ammonium.

Der Zusatz von Ammoniak und schwefelsaurem Ammonium bewirkt auch da, sowie beim Nickel, ein Ansteigen der M. D(100). und ein Herunterdrücken des „Gesammtwiderstandes".

Tabelle VI.

Elektrische Verhältnisse in **bewegten** Elektrolyten.

Elektrolyt.		M. D (100).	Ee.	J.	We.
Kobaltsalz.	**Zusatz.**				
1) Kobaltsulfat enthaltend 0,3 g Kobalt	—	0,0159	3,070	0,012	255,833
2) Kobaltsulfat enth. 0,3 g Kobalt	—	0,0026	1,550	0,002	775,000
3) Kobaltsulfat enth. 0,3 g Kobalt	5 g oxalsaures Ammonium	0,0106	2,325	0,008	290,625
4) Kobaltsulfat enth. 0,3 g Kobalt	10 g oxalsaures Ammonium	0,0159	2,300	0,012	191,666
5) Kobaltsulfat enth. 0,3 g Kobalt	3 g citronensaures Ammonium; 5 g Ammoniumsulfat	0,0133	2,200	0,010	220,000
6) Kobaltsulfat enth. 0,3 g Kobalt	5 g citronensaures Ammonium; 5 g Ammoniumsulfat	0,0133	2,300	0,010	225,000
7) Kobaltsulfat enth. 0,3 g Kobalt	10g citronensaures Ammonium; 5 g Ammoniumsulfat	0,0214	2,615	0,016	163,437
8) Kobaltsulfat enth. 0,3 g Kobalt	40 ccm. Ammoniak vom spec. Gew. 0,96; 5 g Ammoniumsulfat	0,0642	2,500	0,048	52,083
9) Kobaltsulfat enth. 0,15 g Kobalt	0,15 g Eisen als schwefelsaures Eisenoxydul; 10 g Ammoniumoxalat	0,0214	2,320	0,016	145,000

Es geht aus der Tabelle hervor, dass die M. D(100). zwischen den Grenzen: 0,0026—0,0642 liegt.

Während bei nicht bewegten Elektolyten der Zusatz von citronensaurem und schwefelsaurem Ammonium ein Ansteigen der M. D(100). des reinen „Kobaltsulfates" bewirkt hat, ruft ein Zusatz von 3—5 g der genannten Substanzen beim bewegten ein Herunterdrücken der M. D(100). hervor und tritt eine Erhöhung derselben erst durch einen Zusatz von 10 g citronensaurem Ammonium bei gleichem Gehalt an schwefelsaurem Ammonium ein; der „Gesammtwiderstand" dagegen nimmt ab. (Vergl. 1, 5, 6 und 7 in beiden Tabellen.)

Dasselbe findet auch beim Zusatz von oxalsaurem Ammonium statt; 5 g Zusatz erzeugt ein Sinken, während 10 g ein Hinaufdrücken der M. D(100). des „Kobaltsulfates" erzeugt. Der „Gesammtwiderstand" der Flüssigkeit geht bei letztgenanntem Zusatze ebenso wie beim unbewegten Elektrolyten herunter.

Der Zusatz von Ammoniak und schwefelsaurem Ammonium bringt eine bedeutende Erhöhung der M. D(100). des „Kobaltsulfates" und ein erhebliches Sinken des „Gesammtwiderstandes" des Elektrolyten hervor.

B. Lösungen, wie solche für Zwecke der Galvanostegie in Betracht kommen.

Diese Versuche wurden auf die Untersuchung von drei wichtigeren Nickelbädern[1]) beschränkt.

Zu diesen Untersuchungen diente ein Apparat, welcher aus einer Glaswanne bestand, in dessen Elektrolyten das Rührwerk und die Elektroden eintauchten. Um die „Randwirkungen" zu vermeiden, wurde die negative Elektrode zwischen zwei Glasplatten, von denen die eine einen kreis-

[1]) Vergl. G. Langbein, Lehrbuch der galv. Metallniederschläge. 1886. S. 112—113.

förmigen Ausschnitt von 50 cm² hatte, mittelst Platinfedern eingeklemmt. Als negative Elektrode wurde eine solche aus Kupfer- und Messingblech angewandt, als positive eine solche aus gegossenem bezw. gewalztem Nickel.

Die Anstellung der Versuche geschah genau in derselben Weise wie unter A. beschrieben; das gleiche gilt für die Ausführung der elektrischen Messungen.

Die in den nachstehenden Tabellen VII und VIII gegebenen Bezeichnungen entsprechen den früheren.

Tabelle VII.

Elektrische Verhältnisse in **nicht bewegten** Elektrolyten.

Zusammensetzung des Nickelbades[1]).	Angewandte (—) Elektrode	M. D (100).	Ee.	J.	We.
I. 10 Gewichtstheile reines, schwefelsaures Nickeloxydulammonium in 100 Gewichtstheilen destillirtem Wasser	1. Kupferblech	0,00016	1,760	0,004	440,000
	2. Messingblech	0,00016	1,750	0,004	437,000
II. 500 g schwefelsaures Nickeloxydulammonium; 500 g Ammoniumsulfat; 10 l destillirtes Wasser	1. Kupferblech	0,00040	1,980	0,010	198,000
	2. Messingblech	0,00400	1,840	0,010	184,000
III. 725 g Nickelammoniumsulfat; 225 g Ammoniumsulfat; 50 g krystallisirte Citronensäure; 12 l Wasser	1. Kupferblech	0,00088	1,950	0,022	88,636
	2. Messingblech	0,00060	1,930	0,018	107,222

[1]) S. Langbein, d. galv. Metallniederschläge 1886. S. 112 u. 113.

Bekanntlich hängt die Stärke der galvanischen Niederschläge nicht nur von der Zeitdauer der Stromwirkung, sondern auch von der Minimalstromdichte ab; je niedriger dieselbe ist, um so schönere und stärkere Niederschläge werden im Allgemeinen erzeugt. In der vorstehenden Tabelle sind die Minimalstromdichten nebst den andern elektrischen Grössen angegeben, mittelst welcher man solche Niederschläge hervorbringen kann.

Tabelle VIII.

Elektrische Verhältnisse in **bewegten** Elektrolyten.

Zusammensetzung des Nickelbades	Angewandte (—) Elektrode	M. D. (100).	Ee.	J.	We.
I. 10 Gewichtstheile reines Nickelammoniumsulfat in 100 Gewichtstheilen destillirtem Wasser.	1. Kupferblech	0,00016	1,300	0,004	325,000
	2. Messingblech	0,00012	1,175	0,003	391,666
II. 500 g Nickelammoniumsulfat; 500 g Ammoniumsulfat; 10 l destillirtes Wasser	1. Kupferblech	0,00400	1,950	0,010	195,000
	2. Messingblech	0,00400	1,775	0,010	177,500
III. 725 g Nickelammoniumsulfat, 225 g Ammoniumsulfat; 50 g krystallisirte Citronensäure; 12 l destillirtes Wasser	1. Kupferblech	0,00024	1,630	0,006	271,666
	2. Messingblech	0,00008	0,995	0,002	497,500

Vergleicht man Tabelle VIII mit VII, so zeigen die Zahlen, dass die Bewegung des Bades im Allgemeinen

ein Sinken der „Minimalstromdichten“ bewirkt; der „Gesammtwiderstand“ aber nimmt durch dieselbe bald ab, bald zu.

Um zu untersuchen, ob die Natur der Nickelelektrode einen Einfluss auf die elektrischen Grössen ausübt, wurden die Versuche des Bades II aus Tabelle VII mit gegossenen Elektroden wiederholt. Sie erzeugt — wie aus folgender Tabelle zu ersehen — im Allgemeinen ein Herunterdrücken der elektrischen Grössen.

Zusammensetzung des Nickelbades	Angewandte (—) Elektrode	M. D. (100).	Ee.	J.	We.
500 g Nickelammoniumsulfat; 500 g Ammoniumsulfat; 10 l destillirtes Wasser	1. Kupferblech	0,00032	0,60	0,008	75,000
	2. Messingblech	0,00032	0,65	0,008	81,250

II. Theil.

Ausarbeitung einiger der wichtigsten Methoden zur elektrolytischen Bestimmung des Eisens, Nickels und Kobalts.

Zur Anstellung all' dieser Versuche bediente ich mich des von v. KLOBUKOW angegebenen „Universalstativs“[1]) zur Elektrolyse mit Elektroden von der dortselbst beschriebenen Form.

Das Volumen der Flüssigkeit betrug jedesmal 200 cm^3, der Abstand der Elektroden von einander 1,5 cm.

Sämmtliche Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur angestellt.

Im Nachstehenden finden sich die Hauptergebnisse dieser Untersuchungen kurz zusammengestellt

Eisen.

1. Fällung aus der Lösung des Ammoniumdoppeloxalats.

Für diese, ursprünglich von CLASSEN und von REIS[2]) angegebene von CLASSEN[3]), v. KLOBUKOW[4]) und WIELAND[5]) weiter verfolgte, Methode ermittelte ich unter Anwendung von Eisenlösungen in Form von schwefelsaurem Eisenoxydul und Eisenoxyd nachstehende Versuchsbedingungen.

Zusatz von Ammoniumoxalat. Dieser beträgt für Eisenmengen bis 0,3 g als Oxydul- bezw. Oxyd-

[1]) J. pr. Chem. 13,473.

[2]) Berl. Ber. 14, 1625.

[3]) CLASSEN, quantitative chemische Analyse der Elektroylse. 1885. S.

[4]) Manuscript.

[5]) Manuscript.

verbindung gedacht stets 8 g. Die Eisenlösung ist vor diesem Zusatz bis zur Entstehung einer Trübung zu neutralisiren und gibt man die Eisenlösung zu der Lösung des Ammoniumoxalats (nicht umgekehrt) hinzu; unterlässt man diese Vorsichtsmassregel, so tritt die Bildung von schwerlöslichem saurem Eisenoxyduloxalat ein, welches selbst in einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat nicht leicht in Lösung zu bringen ist. Bei Anwendung von Eisenoxydsalzen ist die Gefahr der Bildung des unlöslichen Oxalats dagegen nicht, oder doch nur in geringerem Maasse, vorhanden.

Die **M. D(100)**. liegt für die in Betracht kommenden Lösungen unter 0,05 A. (vergl. 1. Theil); sie wird durch Bewegung der Elektrolyten erhöht.

Die **N. D(100)**. darf bis 1,0 A. betragen, ohne die bekannten Eigenschaften der Niederschläge zu beeinträchtigen.

Zur Vermeidung einer Oxydation am Rande des Niederschlages, muss durch zeitweises Nachgiessen von Wasser dafür gesorgt werden, dass der Niederschlag nicht unbenezt bleibt. Das einmal oxydirte Eisen löst sich leicht ab und schwimmt in der Flüssigkeit, ohne durch den Strom reducirt zu werden, bezw. in Lösung zu gehen.

Die Dauer der Fällung nach dieser Methode ist eine verhältnissmässig geringe.

So z. B. beträgt dieselbe für Eisenmengen von 0,3 g als schwefelsaures Eisenoxydul bei J = 1,5 A. und Ee = 3,4 V etwa 3 Stunden.

So beträgt dieselbe ferner für Eisenmengen von 0,3 g (als Ferriammoniumsulfat) bei J = 1,5 A und Ee = 3,8 V etwa 4 Stunden etc.

2. Fällung bei Gegenwart von citronensaurem Ammonium und freier Citronensäure.

Für diese, ursprünglich von LUCKOW[1]) angegebene, von HALLGARTEN[2]), v. KLOBUKOW[3]), ROSENHEIM[4]), SMITH[5]) und WIELAND[6]) weiter verfolgte, Methode ermittelte ich, unter Anwendung von Eisenlösungen in Form von schwefelsaurem Eisenoxydul, nachstehende Versuchsbedingungen:

Der Zusatz von citronensaurem Ammonium soll für Eisenmengen bis 0,3 g und darüber 3 g betragen.

Der Zusatz von freier Citronensäure hat sich als überflüssig erwiesen und darf keinesfalls bedeutend sein, da sonst die ohnehin etwas zeitraubende Fällung noch mehr Zeit beanspruchen würde.

Die **M. D(100).** liegt für die in Betracht kommenden Lösungen unter 0,05 A. (vergl. I. Theil!); dieselbe nimmt durch Bewegung des Elektrolyten bedeutend zu.

Die **N. D(100).** darf bis zu 1,0 A betragen, ohne die bekannten, vorzüglichen Eigenschaften des nach dieser Methode gefällten Eisens zu beeinträchtigen.

Die Dauer der Fällung nach dieser Methode ist eine verhältnissmässig sehr grosse.

So z. B. betrug dieselbe für Eisenmengen von 0,3 g (als Oxydulsulfat) bei J = 1,5 A und Ee = 4,7 V etwa 10 Stunden.

Auch sieht man, dass der sich aus Ee und J berechnende Gesammtwiderstand der Elektrolyten bei dieser

---

[1]) Fres. Zts. 19,18.
[2]) Manuscript.
[3]) Manuscript.
[4]) Manuscript.
[5]) Fres. Zts. 28,342.
[6]) Manuscript.

Fällung bedeutend grösser ist als bei der Fällung des Eisens aus der Lösung des Doppeloxalats.

In Anbetracht dieses Umstandes ist die zu besprechende Fällung des Eisens nur dann an Stelle der Fällung aus der Lösung des Deppeloxalats zu verwenden, wenn die zur Analyse gegebene Eisenlösung bereits Citronensäure oder deren Salze enthält.

Nickel und Kobalt.

Die elektrolytische Fällung dieser beiden Metalle erfolgt bekanntlich unter fast durchaus gleichen Versuchsbedingungen; eine getrennte Behandlung der Methoden kann daher unterbleiben.

1. Fällung aus den Lösungen der Doppeloxalate.

Für diese ursprünglich von CLASSEN[1]) angegebene, von WIELAND[2]) weiter verfolgte Methode, ermittelte ich, unter Anwendung von Nickel- bezw. Kobaltlösungen in Form von Oxydulsulfat nachstehende Versuchsbedingungen:

Zusatz von Ammoniumoxalat. Dieser soll für Nickel- bezw, Kobaltmengen bis 0,5 g stets 5 g betragen.

Die **M. D(100).** liegt für die in Betracht kommenden Lösungen der Salze beider Metalle unter 0,05 A. und nimmt bei Bewegung des Elektrolyten bedeutend zu. (Vergl. I. Theil.)

Die **N. D(100)** darf bis 1 A. betragen. Der Niederschlag beider Metalle ist selbst bei Anwendung noch höherer Stromdichten rein, haftet jedoch nicht mehr genügend fest.

Die Dauer der Fällung ist eine verhältnissmässig kurze.

[1]) Berl. Ber. 14, 1624.

[2]) Manuscript.

So z. B. beträgt dieselbe für Nickel- bezw. Kobaltmengen von 0,3 g (unter Anwendung der Sulfate beider Metalle) bei J = 1,5 A. und Ee = 4,1—4,4 V etwa 3 Stunden.

Die Kobaltlösungen zeigen ein von den Nickellösungen insofern etwas abweichendes Verhalten, als der Gesammtwiderstand, unter sonst gleich bleibenden Verhältnissen, etwas grösser ist, als der der Nickellösungen. Ferner erscheint es nothwendig, falls saure Kobaltlösungen vorliegen, dieselben vor Zusatz des Ammoniumoxalats bis zur Entstehung einer schwachen Trübung mit Ammoniak zu neutralisiren, sowie ferner durch fertig angesetzte Kobaltlösungen den Strom unverzüglich circuliren zu lassen. Bei Nichtbeachtung dieser beiden Vorsichtsmaasregeln entsteht in der Flüssigkeit ein rosaroth gefärbter Niederschlag (wahrscheinlich saures Kobaltammoniumoxalat), der nur schwer oder ganz unvollkommen in Lösung zu bringen ist.

2. Fällung aus ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumsulfat.

Für diese, ursprünglich von GIBBS[1]), bezw. von der MANSFELDER HÜTTENDIRECTION[2]) angegebene, von FRESENIUS und BERGMAN[3]), v. KLOBUKOW[4]), RICHE[5]), WIELAND[6]), WRIGHTSON[7]) etc. weiter verfolgte Methode habe ich, unter Anwendung von Nickel- bezw. Kobaltlösungen in Form von Oxalsulfaten, nachstehende Versuchsbedingungen ermittelt:

---

[1]) Fres. Zts. 22, 558.
[2]) Fres. Zts. 11, 10.
[3]) Fres. Zts. 19, 314.
[4]) Manuscript.
[5]) Fres. Zts. 17, 216; 21,119. Compt. rend. 85, 226.
[6]) Manuscript.
[7]) Fres. Zts. 15, 301.

Der Zusatz von Ammoniumsulfat soll für Nickel- bezw. Kobaltmengen bis 0,5 g stets 5 g betragen.

Der Zusatz von Ammoniak soll für die gleichen Metallmengen 40 cm^3 einer Ammoniaklösung vom spec. Gew. 0,96 betragen,

Die **M. D(100)**. liegt für die in Betracht kommenden Lösungen von Nickel und Kobalt unter 0,05 A. (vergl. I. Theil) und wird durch Bewegung der Elektrolyten erhöht.

Die **N. D(100)**. darf nicht über 0,8 A. betragen, da sonst die Niederschläge nicht fest genug haften.

Die Dauer der Fällung ist bei dieser Methode eine verhältnissmässig kurze. So z. B. beträgt dieselbe für Nickel- bezw. Kobaltmengen von 0,3 g (als Sulfate angewendet), bei J = 1,0 A. und Ee = 2,7 V etwa 3 Stunden. Wie man sieht, ist hier der Gesammtwiderstand der Flüssigkeit bedeutend geringer als bei der Fällung der Metalle aus der Lösung der Doppeloxalate und erfordert diese Methode zu ihrer Durchführung demnach einen geringeren Energieaufwand als jene. Auch bei dieser Methode war ein etwas abweichendes Verhalten der Kobaltlösungen gegenüber den Nickellösungen zu beobachten.

Versetzt man nämlich eine neutrale Kobaltlösung mit Ammoniak, so entsteht ein blauer Niederschlag von basischem Kobaltsalz, welches sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels, unter Zurücklassung grüner Flocken, zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit auflöst. Wird eine Kobaltlösung, welche 0,5 g Kobalt enthält, mit Ammoniak zusammengebracht, so kann, bei Anwendung von 40 ccm. Ammoniak vom spec. Gew. 0,96, dasselbe den anfangs entstandenen Niederschlag nicht in Lösung bringen. In Lösungen aber, welche Ammoniumsalze enthalten,

entsteht bei Zusatz von Ammoniak kein Niederschlag, weil sich eine lösliche Kobaltammoniumverbindung bildet.

3. Fällung bei Gegenwart von citronensaurem Ammonium und Ammoniumsulfat.

Für diese ursprünglich von LUCKOW[1]) angedeutete, von v. KLOBUKOW[2]) speciell zur Fällung des Nickels und Kobalts bei Gegenwart von citronensauren Salzen bezw. von freier Citronensäure (etwa bei der Untersuchung von Nickel- und Kobaltbädern für Galvanostegie etc.) in Vorschlag gebrachte Methode, habe ich nachstehende Versuchsbedingungen ermittelt:

Der Zusatz von citronensaurem Ammonium soll für Metallmengen (Ni oder Co) bis 0,3 g stets 3 g, der Zusatz von Ammoniumsulfat stets 5 g betragen.

Die **M. D(100).** liegt für die in Betracht kommenden Lösungen stets unter 0,05 A. (vergl. I. Theil) und wird durch Bewegung des Elektrolyten erhöht.

Die **N. D(100).** darf, ohne Beeinträchtigung der Eigenschaften der Niederschläge, bis über 1,0 A. betragen.

Die anfangs bei Nickellösungen grün, bei Kobaltlösungen roth gefärbte Lösung geht gegen Ende der Fällung allmählich in gelb über und ist die zuletzt genannte Färbung um so intensiver, je grösser der Zusatz von citronensaurem Ammonium war.

Die Niederschläge beider Metalle scheiden sich in tadelloser Form und zwar als glänzend graue, compacte festhaftende und luftbeständige Ueberzüge aus.

Die Dauer der Ausfällung ist bei der angegebenen, als normal zu betrachtenden Menge, der Zusätze eine verhältnissmässig geringe.

---

[1]) Fres. Zts. 19, 1.

[2]) Manuscript.

So z, B. betrug dieselbe für Metallmengen von 0,3 g (als Sulfate angewendet) bei J 1,5 A. und Ee = 3,8 V etwa 3 h. 45'.

Dagegen betrug die Dauer der Ausfällung bei Gegenwart von 5 g citronensaurem Ammonium, unter sonst gleichen Verhältnissen, schon circa 5 Stunden; bei Gegenwart von 10 g citronensaurem Ammonium ganze zehn Stunden etc.

Wie man sieht, ist ein Ueberschuss von citronensaurem Ammonium sorgfältigst zu vermeiden.

Gemeinschaftliche Ausfällung von Eisen und Nickel (bezw. von Eisen und Kobalt) aus der Lösung der Doppeloxalate.

Für diese ursprünglich von CLASSEN (Berl. Ber. 14, 1622) in Vorschlag gebrachte Fällung lassen sich, was auch zu erwarten war, dieselben Versuchsbedingungen aufstellen, wie das beim Eisen geschehen. (Vergl. Eisen 1.)

Die Dauer der Fällung von 0,15 g Nickel bezw. Kobalt + 0,15 g Eisen betrug bei J = 1,5 A. und Ee = 3,4 V etwa 3—4 Stunden; es scheint, dass die gemeinschaftliche Ausfällung von Eisen und Kobalt etwas längere Zeit beansprucht, als die gemeinschaftliche Ausfällung von Eisen und Nickel.

Die Niederschläge scheiden sich in tadelloser Form aus.

Nachtrag.

Trennung von Nickel und Zink. Nach der von Beilstein (Berl. Ber. 11, 1715) vorgeschlagenen Methode lässt sich das Nickel leicht vom Zink trennen und nachher elektrolytisch bestimmen. Zu diesem Behufe führt man die Trennung folgendermassen aus:

Die Lösung, welche bis 1 g Ni + Zn enthalten kann, wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, alsdann mit 3 g Citronensäure angesäuert und das Volumen auf 1 l verdünnt. In die vollkommen erkaltete Flüssigkeit wird 5 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet; das gefällte Zink lässt man 12 Stunden in der Kälte stehen. Das Schwefelzink wird mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, welchem man ein paar Tropfen Citronensäure hinzugefügt hat, ausgewaschen und das Zink gewichtsanalytisch oder elektrolytisch bestimmt. Das Filtrat engt man auf ein kleines Volumen ein, neutralisirt mit Ammoniak (man darf keinen Ueberschuss von letzterem hinzufügen, wie der Autor der Trennungsmethode angibt, weil man sonst bei der Elektrolyse eine dunkelrothe Flüssigkeit erhält, aus der das Nickel auch nach 12 Stunden bei D(100). = 1 A. nicht vollständig ausfällt) und fällt das Nickel nach S. 33, nachdem man noch 5 g Ammoniumsulfat zugegeben hat.

Trennung von Kobalt und Zink. Nach meinen Untersuchungen lässt sich auch das Kobalt vom Zink nach der obigen Methode ebenso leicht und sicher wie das Nickel trennen und im Filtrat elektrolytisch bestimmen.